

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 2 8 日  
Date of Application:

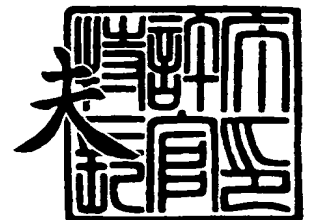
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 9 1 5 2 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 9 1 5 2 3 ]

出      願      人                      セイコーエプソン株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    2 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 J0099270

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 27/10

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 木島 健

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 宮澤 弘

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 ▲濱▼田 泰彰

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 名取 栄治

【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095728

【弁理士】

【氏名又は名称】 上柳 雅誉

【連絡先】 0 2 6 6 - 5 2 - 3 5 2 8

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100107076

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤網 英吉

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100107261

【弁理士】

【氏名又は名称】 須澤 修

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013044

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109826

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 強誘電体薄膜並びに強誘電体メモリ及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】  $ABO_3$ 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ （式中、Aは $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $La^{3+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、Bは $Fe^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $W^{6+}$ 及び $Mo^{6+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、mは1以上の自然数である。）で表される強誘電体ペロブスカイト又はビスマス層状構造強誘電体材料であって、Aサイトイオンに少なくとも4配位の $Si^{4+}$ 又は $Ge^{4+}$ を含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項2】  $ABO_3$ 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ （式中、Aは $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $La^{3+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、Bは $Fe^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $W^{6+}$ 及び $Mo^{6+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、mは1以上の自然数である。）で表される強誘電体ペロブスカイト又はビスマス層状構造強誘電体材料であって、Aサイトイオンに少なくとも4配位の $Si^{4+}$ 又は $Ge^{4+}$ を含み、かつ $X_2SiO_5$ あるいは $X_4Si_3O_{12}$ あるいは $X_2GeO_5$ あるいは $X_4Ge_3O_{12}$ （式中、Xは $Bi^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Sc^{3+}$ 、 $Y^{3+}$ 、 $La^{3+}$ 、 $Ce^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ 、 $Nd^{3+}$ 、 $Pm^{3+}$ 、 $Sm^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 、 $Gd^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 、 $Dy^{3+}$ 、 $Ho^{3+}$ 、 $Er^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 、 $Yb^{3+}$ 、 $Lu^{3+}$ ）で表される誘電体材料との固溶体から成ることを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項3】  $ABO_3$ 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ （式中、Aは $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $La^{3+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、Bは $Fe^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $W^{6+}$ 及び $Mo^{6+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、mは1以上の自然数である。）で表される強誘電体ペロブスカイト又はビスマス層状構造強誘電体材料であって、Aサイトイオンに少なくとも4配位の $Si^{4+}$ 又は $Ge^{4+}$ を含むことを特徴とする強誘電体材料において、上記、 $ABO_3$ 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ （式中、Aは $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $La^{3+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、Bは $Fe^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $W^{6+}$ 及び $Mo^{6+}$ からなる群から選択

される1種又は2種以上のイオン、 $m$ は1以上の自然数である。)のAサイトイオンに対して、最大化数が+1価以上多い遷移元素の内、1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項4】  $ABO_3$ 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$  (式中、 $A$ は $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $La^{3+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 $B$ は $Fe^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $W^{6+}$ 及び $Mo^{6+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 $m$ は1以上の自然数である。)で表される強誘電体ペロブスカイト又はビスマス層状構造強誘電体材料であって、Aサイトイオンに少なくとも4配位の $Si^{4+}$ 又は $Ge^{4+}$ を含むことを特徴とする強誘電体材料において、上記、 $ABO_3$ 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$  (式中、 $A$ は $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $La^{3+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 $B$ は $Fe^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $W^{6+}$ 及び $Mo^{6+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 $m$ は1以上の自然数である。)のBサイトイオンに対して、最大化数が+1価以上多い遷移元素の内、1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項5】  $ABO_3$ 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$  (式中、 $A$ は $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $La^{3+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 $B$ は $Fe^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $W^{6+}$ 及び $Mo^{6+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 $m$ は1以上の自然数である。)で表される強誘電体ペロブスカイト又はビスマス層状構造強誘電体材料であって、Aサイトイオンに少なくとも4配位の $Si^{4+}$ 又は $Ge^{4+}$ を含むことを特徴とする強誘電体材料において、上記、 $ABO_3$ 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$  (式中、 $A$ は $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $La^{3+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 $B$ は $Fe^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $W^{6+}$ 及び $Mo^{6+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 $m$ は1以上の自然数である。)のBサイトイオンに対して、最大化数が+1価以上多い遷移元素の内、1種類以上を含み、かつ、上記、 $ABO_3$ 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$  (式中、 $A$ は $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $La^{3+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 $B$ は $Fe^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $W^{6+}$ 及び $Mo^{6+}$ からなる群から選択される1種

又は2種以上のイオン、 $m$ は1以上の自然数である。)のAサイトイオンに対して、最大化数が+1価以上多い遷移元素の内、1種類以上を含み、A、Bサイト合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項6】  $ABO_3$ 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$  (式中、 $A$ は $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $La^{3+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 $B$ は $Fe^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $W^{6+}$ 及び $Mo^{6+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 $m$ は1以上の自然数である。)で表される強誘電体ペロブスカイト又はビスマス層状構造強誘電体材料であって、Aサイトイオンに少なくとも4配位の $Si^{4+}$ 又は $Ge^{4+}$ を含み、かつ $X_2SiO_5$ あるいは $X_4Si_3O_{12}$ あるいは $X_2GeO_5$ あるいは $X_4Ge_3O_{12}$  (式中、 $X$ は $Bi^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Sc^{3+}$ 、 $Y^{3+}$ 、 $La^{3+}$ 、 $Ce^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ 、 $Nd^{3+}$ 、 $Pm^{3+}$ 、 $Sm^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 、 $Gd^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 、 $Dy^{3+}$ 、 $Ho^{3+}$ 、 $Er^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 、 $Yb^{3+}$ 、 $Lu^{3+}$ )で表される誘電体材料との固溶体から成ることを特徴とする強誘電体材料において、上記、 $ABO_3$ 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$  (式中、 $A$ は $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $La^{3+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 $B$ は $Fe^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $W^{6+}$ 及び $Mo^{6+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 $m$ は1以上の自然数である。)のAサイトイオンに対して、最大化数が+1価以上多い遷移元素の内、1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項7】  $ABO_3$ 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$  (式中、 $A$ は $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $La^{3+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 $B$ は $Fe^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $W^{6+}$ 及び $Mo^{6+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 $m$ は1以上の自然数である。)で表される強誘電体ペロブスカイト又はビスマス層状構造強誘電体材料であって、Aサイトイオンに少なくとも4配位の $Si^{4+}$ 又は $Ge^{4+}$ を含み、かつ $X_2SiO_5$ あるいは $X_4Si_3O_{12}$ あるいは $X_2GeO_5$ あるいは $X_4Ge_3O_{12}$  (式中、 $X$ は $Bi^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Sc^{3+}$ 、 $Y^{3+}$ 、 $La^{3+}$ 、 $Ce^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ 、 $Nd^{3+}$ 、 $Pm^{3+}$ 、 $Sm^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 、 $Gd^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 、 $Dy^{3+}$ 、 $Ho^{3+}$ 、 $Er^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 、 $Yb^{3+}$ 、 $Lu^{3+}$ )で表される誘電体材料との固溶体から成ることを特徴とする強誘電体材

料において、上記、 $ABO_3$ 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ （式中、Aは $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $La^{3+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、Bは $Fe^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $W^{6+}$ 及び $Mo^{6+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、mは1以上の自然数である。）のBサイトイオンに対して、最大化数が+1価以上多い遷移元素の内、1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 8】  $ABO_3$ 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ （式中、Aは $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $La^{3+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、Bは $Fe^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $W^{6+}$ 及び $Mo^{6+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、mは1以上の自然数である。）で表される強誘電体ペロブスカイト又はビスマス層状構造強誘電体材料であって、Aサイトイオンに少なくとも4配位の $Si^{4+}$ 又は $Ge^{4+}$ を含み、かつ $X_2SiO_5$ あるいは $X_4Si_3O_{12}$ あるいは $X_2GeO_5$ あるいは $X_4Ge_3O_{12}$ （式中、Xは $Bi^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Sc^{3+}$ 、 $Y^{3+}$ 、 $La^{3+}$ 、 $Ce^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ 、 $Nd^{3+}$ 、 $Pm^{3+}$ 、 $Sm^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 、 $Gd^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 、 $Dy^{3+}$ 、 $Ho^{3+}$ 、 $Er^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 、 $Yb^{3+}$ 、 $Lu^{3+}$ ）で表される誘電体材料との固溶体から成ることを特徴とする強誘電体材料において、上記、 $ABO_3$ 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ （式中、Aは $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $La^{3+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、Bは $Fe^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $W^{6+}$ 及び $Mo^{6+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、mは1以上の自然数である。）のBサイトイオンに対して、最大化数が+1価以上多い遷移元素の内、1種類以上を含み、かつ、上記、 $ABO_3$ 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ （式中、Aは $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $La^{3+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、Bは $Fe^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $W^{6+}$ 及び $Mo^{6+}$ からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、mは1以上の自然数である。）のAサイトイオンに対して、最大化数が+1価以上多い遷移元素の内、1種類以上を含み、A、Bサイト合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 9】 請求項1～8において、Aサイトイオンに少なくとも4配位のSi

4+又はGe<sup>4+</sup>を1%以上含んだ強誘電体Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>において、Aサイトに最大価数が+3以上の遷移元素の内、1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項10】 請求項1～8において、Aサイトイオンに少なくとも4配位のSi<sup>4+</sup>又はGe<sup>4+</sup>を1%以上含んだ強誘電体Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>において、Bサイトに最大価数が+5以上の遷移元素の内、1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項11】 Aサイトイオンに少なくとも4配位のSi<sup>4+</sup>又はGe<sup>4+</sup>を1%以上含んだ強誘電体Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>において、Aサイトに最大価数が+3以上の遷移元素の内、1種類以上を含み、かつ、Bサイトに最大価数が+5以上の遷移元素の内、1種類以上を含み、A、Bサイト合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項12】 Aサイトイオンに少なくとも4配位のSi<sup>4+</sup>又はGe<sup>4+</sup>を1%以上含んだ強誘電体Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>において、AサイトにLa或いはその他のランタノイド系イオンの内、少なくとも1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項13】 Aサイトイオンに少なくとも4配位のSi<sup>4+</sup>又はGe<sup>4+</sup>を1%以上含んだ強誘電体Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>において、BサイトにNb、V、Wの内、少なくとも1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項14】 Aサイトイオンに少なくとも4配位のSi<sup>4+</sup>又はGe<sup>4+</sup>を1%以上含んだ強誘電体Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>において、AサイトにLa或いはその他のランタノイド系イオンの内、少なくとも1種類以上を含み、かつ、BサイトにNb、V、Wの内、少なくとも1種類以上を含み、A、Bサイト合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜製造方法。

【請求項15】 請求項9～14で用いるAサイトイオンに少なくとも4配位のSi<sup>4+</sup>又はGe<sup>4+</sup>を1%以上含んだ強誘電体Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>において、AサイトPbイオン欠陥の2倍だけBサイトにNb、V、Wの内、少なくとも1種類以上を含むことを特徴と



する強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 16】 請求項9～14において、得られた強誘電体薄膜材料の内、(111)配向した正方晶からなることを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 17】 請求項9～14において、得られた強誘電体薄膜材料の内、(001)配向した稜面体晶からなることを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 18】 請求項9～17において、Aサイトイオンに少なくとも4配位の $\text{Si}^{4+}$ 又は $\text{Ge}^{4+}$ を1%以上含んだ強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 作製用ゾルゲル溶液を用いることを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 19】 請求項9～18において、Aサイトイオンに少なくとも4配位の $\text{Si}^{4+}$ 又は $\text{Ge}^{4+}$ を1%以上含んだ $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 作製用ゾルゲル溶液をAサイトイオンに少なくとも4配位の $\text{Si}^{4+}$ 又は $\text{Ge}^{4+}$ を1%以上含んだ $\text{PbZrO}_3$ 及びAサイトイオンに少なくとも4配位の $\text{Si}^{4+}$ 又は $\text{Ge}^{4+}$ を1%以上含んだ $\text{PbTiO}_3$ 作製用ゾルゲル溶液を混合して用いることを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 20】 請求項9～19において、Aサイトイオンに少なくとも4配位の $\text{Si}^{4+}$ 又は $\text{Ge}^{4+}$ を1%以上含んだ強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ において、Pbの仕込み量における過剰量が-10%以上20%以下である $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 作製用ゾルゲル溶液を用いることを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 21】 請求項1～8において、Aサイトイオンに少なくとも4配位の $\text{Si}^{4+}$ 又は $\text{Ge}^{4+}$ を1%以上含んだ強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ において、Aサイトに最大価数が+4以上の遷移元素の内、1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 22】 請求項1～8において、Aサイトイオンに少なくとも4配位の $\text{Si}^{4+}$ 又は $\text{Ge}^{4+}$ を1%以上含んだ強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ において、Bサイトに最大価数が+5以上の遷移元素の内、1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 23】 Aサイトイオンに少なくとも4配位の $\text{Si}^{4+}$ 又は $\text{Ge}^{4+}$ を1%以上含んだ強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ において、Aサイトに最大価数が+4以上の遷移元素の内

、1種類以上を含み、かつ、Bサイトに最大価数が+5以上の遷移元素の内、1種類以上を含み、A、Bサイト合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 2 4】 Aサイトイオンに少なくとも4配位の $\text{Si}^{4+}$ 又は $\text{Ge}^{4+}$ を1%以上含んだ強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ において、BサイトにNb、V、Wの内、少なくとも1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 2 5】 請求項21～24で用いるAサイトイオンに少なくとも4配位の $\text{Si}^{4+}$ 又は $\text{Ge}^{4+}$ を1%以上含んだ強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ において、AサイトBiイオン欠陥の2倍だけBサイトにNb、V、Wの内、少なくとも1つ以上を含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 2 6】 請求項21～25において、得られた強誘電体薄膜材料の内、(111)、(110)、及び(117)配向した斜方晶からなることを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 2 7】 請求項21～26において、Aサイトイオンに少なくとも4配位の $\text{Si}^{4+}$ 又は $\text{Ge}^{4+}$ を1%以上含んだ強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 作製用ゾルゲル溶液を用いることを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 2 8】 請求項21～27において、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 作製用ゾルゲル溶液と $\text{TiO}_2$ 作製用ゾルゲル溶液をmol比率2:3で混合し、かつ、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 作製用ゾルゲル溶液と $\text{TiO}_2$ 作製用ゾルゲル溶液をmol比率2:3で混合した溶液に対して、1mol%以上の $\text{Si}^{4+}$ 又は $\text{Ge}^{4+}$ を含むべく、 $\text{X}_2\text{SiO}_5$ あるいは $\text{X}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ あるいは $\text{X}_2\text{GeO}_5$ あるいは $\text{X}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (式中、Xは $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Pm}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Lu}^{3+}$ ) で表される誘電体材料形成用ゾルゲル溶液を混合して用いることを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 2 9】 請求項21～28において、Aサイトイオンに少なくとも4配位の $\text{Si}^{4+}$ 又は $\text{Ge}^{4+}$ を1%以上含んだ強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ において、Biの仕込み量における過剰量が-10%以上20%以下である $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 作製用ゾルゲル溶液を用いることを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 30】 請求項1～29記載の強誘電体薄膜を用いた強誘電体メモリ及び圧電素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、強誘電体キャパシタを用いて構成される強誘電体メモリ装置に関するものであり、特に強誘電体キャパシタ及び選択用セルトランジスタを有した、いわゆる1T1C、2T2C型及び、セルトランジスタを有さず、強誘電体キャパシタのみでメモリセルが構成される単純マトリクス型、或いは強誘電体薄膜をゲート酸化膜として用いた1T型のどのタイプにも共通で使用する事が出来る強誘電体薄膜、及びその薄膜の製造技術、並びに強誘電体メモリ装置、及びその製造方法に関する。

【0002】

【背景技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、PZT、SBT等の薄膜や、これを用いた強誘電体キャパシタ、強誘電体メモリ装置等の研究開発が盛んに行われている。強誘電体メモリ装置の構造は1T、1T1C、2T2C、単純マトリクス型に大別できる。この中で、1T型は構造上キャパシタに内部電界が発生するためリテンション（データ保持）が1ヶ月と短く、半導体一般で要求される10年保証は不可能といわれている。1T1C型、2T2C型は、DRAMと殆ど同じ構成であり、かつ選択用トランジスタを有するために、DRAMの製造技術を生かすことが出来、かつSRAM並みの書き込み速度が実現されるため、現在までに256kbit以下の小容量品が商品化されている。

これまで強誘電体メモリに用いられている強誘電体材料としてペロブスカイト材料である $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) やBi層状構造強誘電体である $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BIT) が用いられているが、それぞれリーク電流密度が $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{A/cm}^2$ 程度と非常に大きな漏れ電流が存在する。

代表的な強誘電体材料として、PZTが用いられているが、同材料の場合、Zr/Ti比が52/48あるいは40/60といった、稜面体晶及び正方晶の混在領域及びその近傍の組成が用いられ、かつLa、Sr、Caといった元素をドーピングされて用いられ

ている。この領域が用いられているのは、メモリ素子に最も必要な信頼性を確保するためである。もともとヒステリシス形状はTiをリッチに含む正方晶領域が良好であるのだが、イオン性結晶構造に起因するショットキー欠陥が発生し、このことが原因で、リーク電流特性あるいはインプリント特性（いわゆるヒステリシスの変形の度合い）不良が発生してしまい、信頼性を確保することが困難である。

#### 【0 0 0 3】

また、最近では、従来強誘電体の上記課題を解決するために、従来強誘電体結晶の構成元素中にSi、及びGeを添加すると結晶化温度が低減することは知られているが、どのサイトを置換したか分かっていない。このことは、強誘電体材料の機能設計におて、Si、及びGe以外の元素を導入する際の大きな課題である。

#### 【0 0 0 4】

一方、単純マトリックス型は、1T1C型、2T2C型に比べセルサイズが小さく、またキャパシタの多層化が可能であるため、高集積化、低コスト化が期待されている。従来の単純マトリクス型強誘電体メモリ装置に関しては、日本国特開平9-116107号公報等の開示されている。同公開公報においては、メモリセルへのデータ書き込み時に、非選択メモリセルへ書き込み電圧の1/3の電圧を印加する駆動方法が開示されている。しかしながら、この技術においては、動作に必要とされる強誘電体キャパシタのヒステリシスループに関しては、具体的に記載されていない。本願発明者らが開発を進める中で、実際に動作が可能な単純マトリクス型強誘電体メモリ装置を得るには角型性の良好なヒステリシスループが必要不可欠であることが判った。これに対応可能な強誘電体材料としては、Tiリッチな正方晶のPZTが候補として考えられるが、既述の1T1C及び2T2C型強誘電体メモリ同様、信頼性の確保が最重要課題となる。

#### 【0 0 0 5】

本発明の目的は、1T1C、2T2C及び単純マトリクス型強誘電体メモリのどちらにも使用可能なヒステリシス特性を持つ強誘電体キャパシタを含む、1T1C、2T2C及び単純マトリクス型強誘電体メモリ装置及びその製造方法を提供することにある。

## 【0006】

## 【発明の実施の形態】

(Si及びGeイオンのサイト置換効果シミュレーション結果)

強誘電体材料をメモリ応用する場合に、強誘電体材料の結晶化温度低減や疲労特性改善等のために、強誘電体ペロブスカイト又はビスマス層状構造強誘電体材料のBサイトイオンをSi或いはGeで置換することが知られているが、Si或いはGeはイオン半径が非常に小さく、50気圧を超える非常に高圧環境下でないと、Bサイトを置換することは困難であることが知られている。

## 【0007】

例えば、 $ABO_3$ ペロブスカイト型構造において、AサイトがSiからなる $SiTiO_3$ 、BサイトがSiからなる $PbSiO_3$ を仮定して、第一原理計算より、求めた逆光電子分光スペクトラムを図1に示した。

## 【0008】

この時、BサイトにSiが入ったと仮定した場合の $PbSiO_3$ では、AサイトにSiが入った $SiTiO_3$ の場合と比較して、バンドギャップは1.57eV低下し半導体的になり、リーキーになる。更に、BサイトにSiが入ると、なだらかなテールを引いたスペクトラムエッジが得られ、AサイトにSiが入ると、急峻なスペクトラムエッジになる。すなわちAサイトにSiが入ったほうが高い絶縁性を示すことが分かる。

## 【0009】

更に、SiがAサイトに入った場合に比べて、SiがBサイトに入った場合は、Si-2pは18.5meVだけ浅い位置にピークが現れることが分かった。しかしこの分離は困難であり、XPS等の分析手法ではSiのサイトを区別できないことが分かった。

## 【0010】

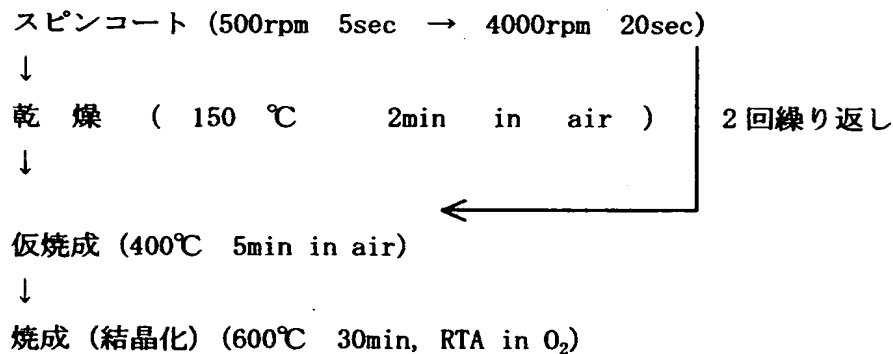
(強誘電体薄膜形成)

## 成膜実施例1

基板には100nmPt被覆Si基板を用い、 $PbZr_{0.32}Ti_{0.68}O_3$ 強誘電体材料からなるゾルゲル溶液に $PbSiO_3$ 形成用ゾルゲル溶液を添加して、PZT 1モルに対して、Siが10モル%となるようにした混合ゾルゲル溶液を用いて以下の成膜条件により、膜厚100nmの薄膜を作製した。比較のために $PbSiO_3$ を添加しない膜厚100nmの $PbZr$

0.32Ti<sub>0.68</sub>O<sub>3</sub>強誘電体薄膜を作製した。

[強誘電体薄膜形成条件]



上記のような600°C成膜を試みたところ、XRDパターンは図2のようになった。本発明によるPZT及びPZT+Si強誘電体材料は良好な結晶性を示した。また(1 1 1)ピーク位置にも変化は見られなかった。

#### 【0011】

次にPt上部電極を形成し、上部Ptと下部Ptとを用いて、膜厚100nm- PZT及びPZT+Si強誘電体薄膜の強誘電特性の評価を行ったところ、本発明によるPZT及びPZT+Si薄膜は良好な強誘電性ヒステリシスを示した。この時のD-Eヒステリシス特性は図3のようであった。

#### 【0012】

本発明によるPZT+Si薄膜はPZTとほぼ同一のヒステリシス特性を示した。しながら、比較したPZT薄膜と比較して、良好なリーク特性を示した。

#### 【0013】

PZT+Si薄膜が良好なヒステリシス特性を示したということは、Siは結晶の構成元素として、PZT結晶中に入り込んでいることを示している。かつ、XRDピークのシフト及び特性変化が見られないということは、PZTのAサイトをSiが置換していることを示している。

#### 【0014】

何故ならば、Bサイトを置換していれば、強誘電特性は大きく変化するからである。

#### 【0015】

## (実施例2)

ここでは、本発明によるPZTNにおいて、Nb添加量を0, 5, 10, 20, 30, 40モル%と変化させて強誘電特性を比較した。全て $\text{PbSiO}_3$ シリケートは1モル%添加した。また、コハク酸メチルを添加して、強誘電体薄膜形成用ゾルゲル溶液のpHを6とした。成膜フローは全て、前述の図4を用いた。

## 【0 0 1 6】

この時得られたヒステリシス特性は、図5のようであった。

Nb添加量が0の場合、リーキーなヒステリシスが得られたが、Nb添加量が5モル%以上となると、絶縁性の高い良好なヒステリシス特性が得られた。

## 【0 0 1 7】

強誘電特性は、10モル%以下では、殆ど変化が見られなかった。Nb添加量が0の場合も、リーキーではあるが、強誘電特性には変化が見られていない。

## 【0 0 1 8】

しかしながら、20モル%以上では、ヒステリシス特性が大きく変化した。

そこでX線回折パターンを比較したところ図6のようであった。

## 【0 0 1 9】

Nb添加量が5モル%の場合、(111)ピーク位置は、Nb添加量が0モル%の時と変わらないが、Nb添加量が20モル%、40モル%と増加するに従って、(111)ピークは低角側にシフトした。すなわち、PZTの組成はTiリッチで正方晶領域であるにもかかわらず、実際の結晶は、稜面体晶となっていることが分かる。また結晶系が変化するに従って、強誘電体特性が変化していることが分かる。

## 【0 0 2 0】

このように、Bサイトイオンは強誘電体特性に大きく影響するため、Bサイトイオンを置換することは強誘電体特性に大きな変化が生じることが分かる。

## 【0 0 2 1】

加えて、Nbを45モル%添加したところ、ヒステリシスは開かず、強誘電特性を確認できなかった。しかしながら、高い誘電率を有しており、高誘電体薄膜として用いることが出来ることが分かった。

## 【0 0 2 2】

本発明によるPZTN薄膜は、非常に絶縁性が高いことは既に述べたが、ここでPZTNが絶縁体であるための条件を求めてみたところ、図7のようであった。

#### 【0023】

すなわち、本発明によるPZTN薄膜は、非常に絶縁性が高く、このことはPbの欠損量の1/2だけ、Nbが添加されていることとなる。また、ペロブスカイト結晶は図8の $W_0_3$ からも分かるように、Aサイトイオンが100%欠損していても成り立ち、かつ $W_0_3$ は結晶系が変化し易いことが知られている。

#### 【0024】

従って、PZTNの場合は、Nbを添加することで、Pb欠損量を積極的に制御して、かつ結晶系を制御していることとなる。

#### 【0025】

このことは、本発明が、圧電応用にも非常に有効であることを示している。一般的に、PZTの圧電応用の場合、Zrリッチ組成の稜面体晶領域を用いる。加えて、ZrリッチなPZTはソフト系PZTと呼ばれる。このことは文字通り、結晶が軟らかいことを意味している。インクジェットプリンターのインク吐き出しノズルにも、ソフト系PZTが使われているが、あまりにもソフトであるため、あまり粘度の高いインクでは、インクの圧力に負けて押し出すことが出来ない。

#### 【0026】

一方で、Tiリッチな正方PZTはハード系PZTと呼ばれ、固くて脆いことを意味している。

しかしながら本発明ではハード系でありながら、人工的に結晶系を稜面体晶に変化させることが出来る。その上、結晶系をNbの添加量によって任意に変化させることが可能で、かつTiリッチPZTは比誘電率が小さいため、低電圧で駆動することも可能となる。

#### 【0027】

このことにより、これまで用いられることのなかった、ハード系PZTをインクジェットプリンターのインク吐き出しノズルに用いることが可能となる。加えて、NbはPZTに軟らかさをもたらすため、適度に硬いが、脆くないPZTを提供することが可能となる。



**【0028】**

最後に、これまで述べたように、本発明はNb添加だけでは成立しない。Nb添加と同時に、シリケートを添加することでのみ成立し、このことで結晶化温度をも低減することが出来るのである。

**【0029】**

(実施例3)

実施例2で作製した、薄膜のうち、Nb添加量が40モル%のPZTN薄膜に、 $\text{PbSiO}_3$ シリケートを5, 10, 15モル%添加し、薄膜をそれぞれ添加した。

**【0030】**

Nb添加量が40モル%のPZTN薄膜は、実施例2で述べたとおり、本来、正方晶であるべきPZTが稜面体晶となった。

**【0031】**

Aサイトに添加するSi量を5, 10, 15%と変化させた際のXRDパターンは図9のようであった。すなわち、Si添加量が増加するに従って、稜面体晶から本来の正方晶に戻っていることがわかる。

**【0032】**

すなわち、Siを添加すると、Siは小さくAサイトに容易に入り込むことが出来る。Aサイトは結合手を12本有し、Siは4配位で4本の結合手を持っている。ペロブスカイトのAサイトはなくても結晶として成り立つことは既に述べたとおりであり、12本の結合手のうち4本をSiと結合することは容易である。

**【0033】**

このようにして、Aサイトに入り込んだSiは、強誘電性の源である酸素八面体の位置が傾くことを防止し、この結果、稜面体晶から本来の正方晶に戻ったのである。

**【0034】**

さらにSiを15%以上添加したところ、比誘電率は600を保持したまま、全くヒステリシスを持たない、高誘電体となった。Siが結晶構造構成元素の一部とならない限り、比誘電率は小さくなるはずである。かつ、SiがBサイトイオンとなったとしても、残留分極量と共に比誘電率は低下する。Aサイトイオンとなった場合

、本来Aサイトイオンはイオン結合性が強いが、Siの強い共有結合性により、酸素八面体が動きにくくなり、この結果、高誘電体となったのである。

### 【0035】

このように、ペロブスカイト或いは擬ペロブスカイト結晶のAサイトイオンをSi或いはGeで置換することで、従来の強誘電体の残留分極値を変化させることなく、リーク特性等を向上させることが出来る。さらには、比誘電率はそのまま、残留分極のみ消し去り、高誘電体として使用することも出来、本発明を用いることで、容易に強誘電体の機能設計をすることが可能となる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】  $ABO_3$ ペロブスカイト型構造において、AサイトがSiからなる $SiTiO_3$ 、BサイトがSiからなる $PbSiO_3$ を仮定して、第一原理計算より、求めた逆光電子分光スペクトラムを示す図である。

【図2】 本発明による600℃で成膜を行ったPZT及びPZT+Si強誘電体薄膜のXRDパターンを示す図である。

【図3】 本発明による600℃で成膜を行った膜厚100nm- PZT及びPZT+Si強誘電体薄膜のD-Eヒステリシス特性を示す図である。

【図4】 本発明によるゾルゲル方による成膜フローを示す図である。

【図5】 本発明による、Nb添加量を0, 5, 10, 20, 30, 40モル%と変化させ、かつ、 $PbSiO_3$ シリケートは1モル%、及び、コハク酸メチルを添加した強誘電体薄膜形成用ゾルゲル溶液を用いて得られたヒステリシス特性を示す図である。

【図6】 本発明によるNb添加量を20モル%以上とした際の、X線回折パターンを比較した図である。

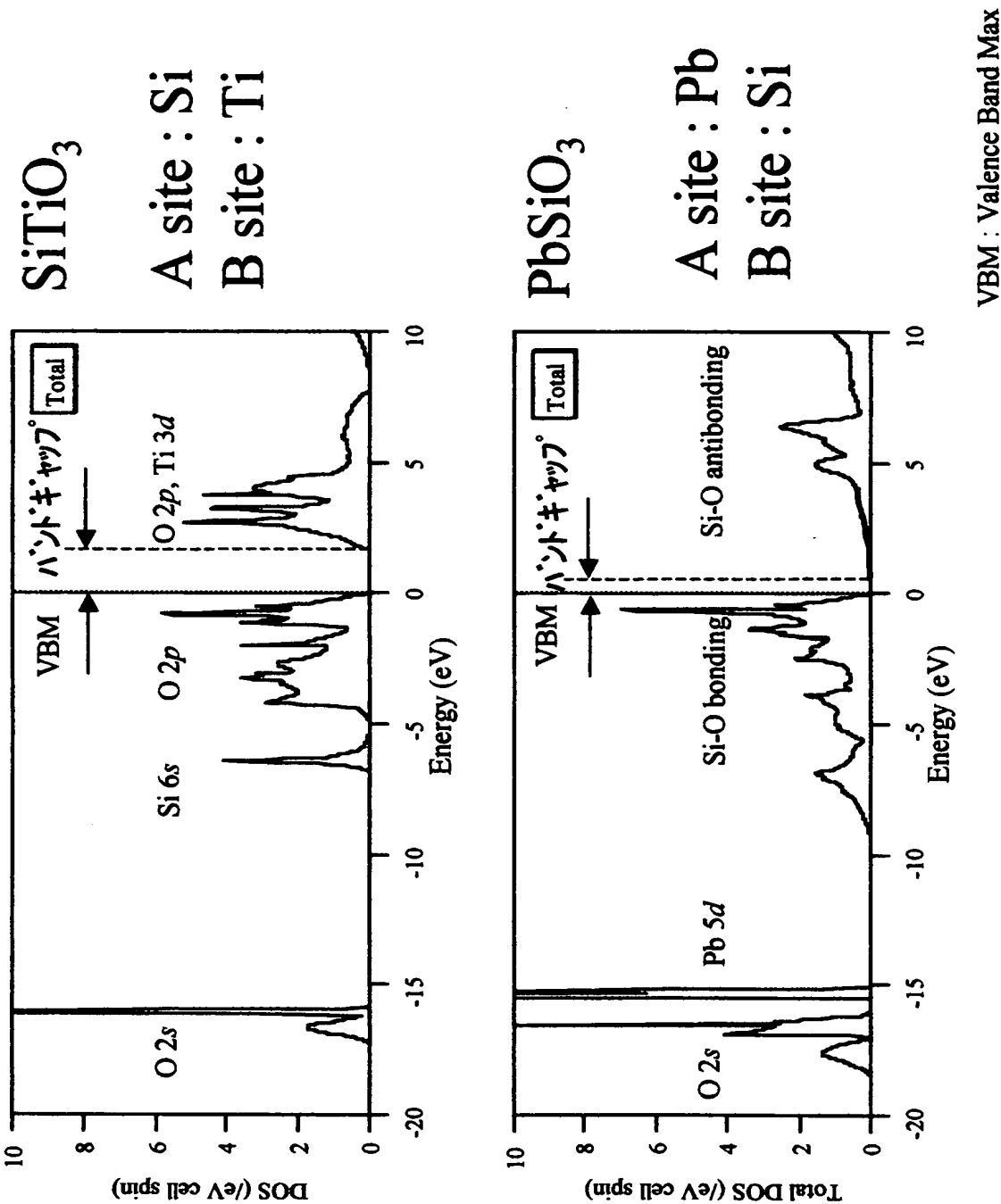
【図7】 本発明によるPZTNが絶縁体であるための条件を求めた図である。

【図8】  $WO_3$ の結晶構造を示す図である。

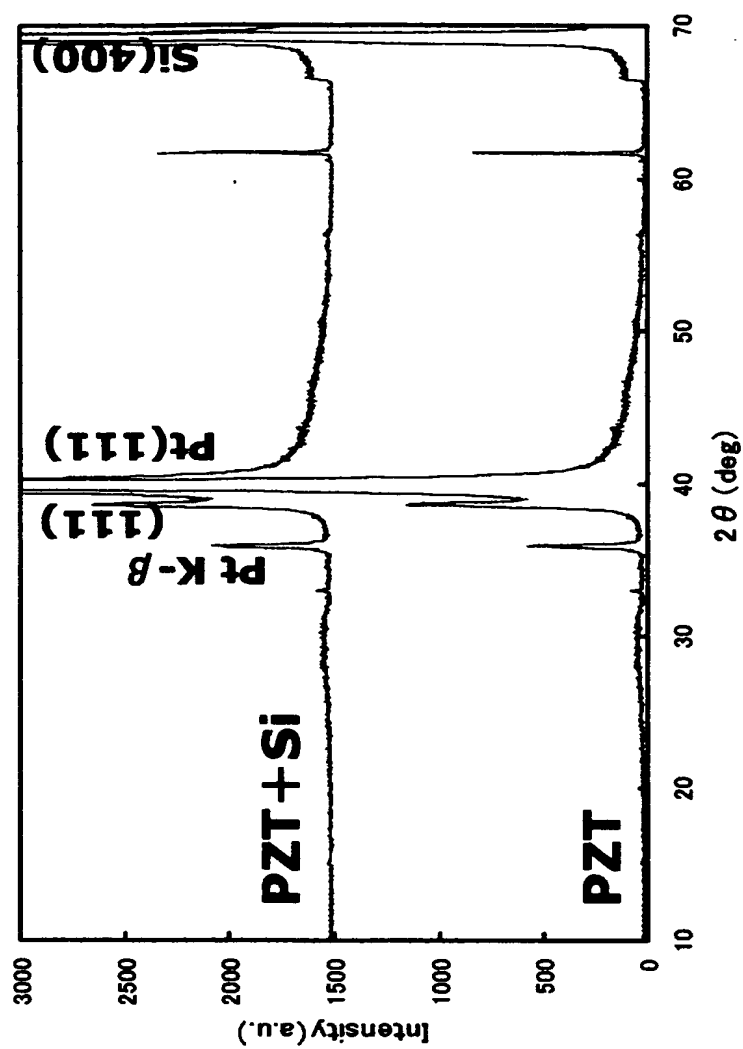
【図9】 本発明によるAサイトに添加するSi量を5, 10, 15%と変化させた際のXRDパターンを示す図である。

【書類名】 図面

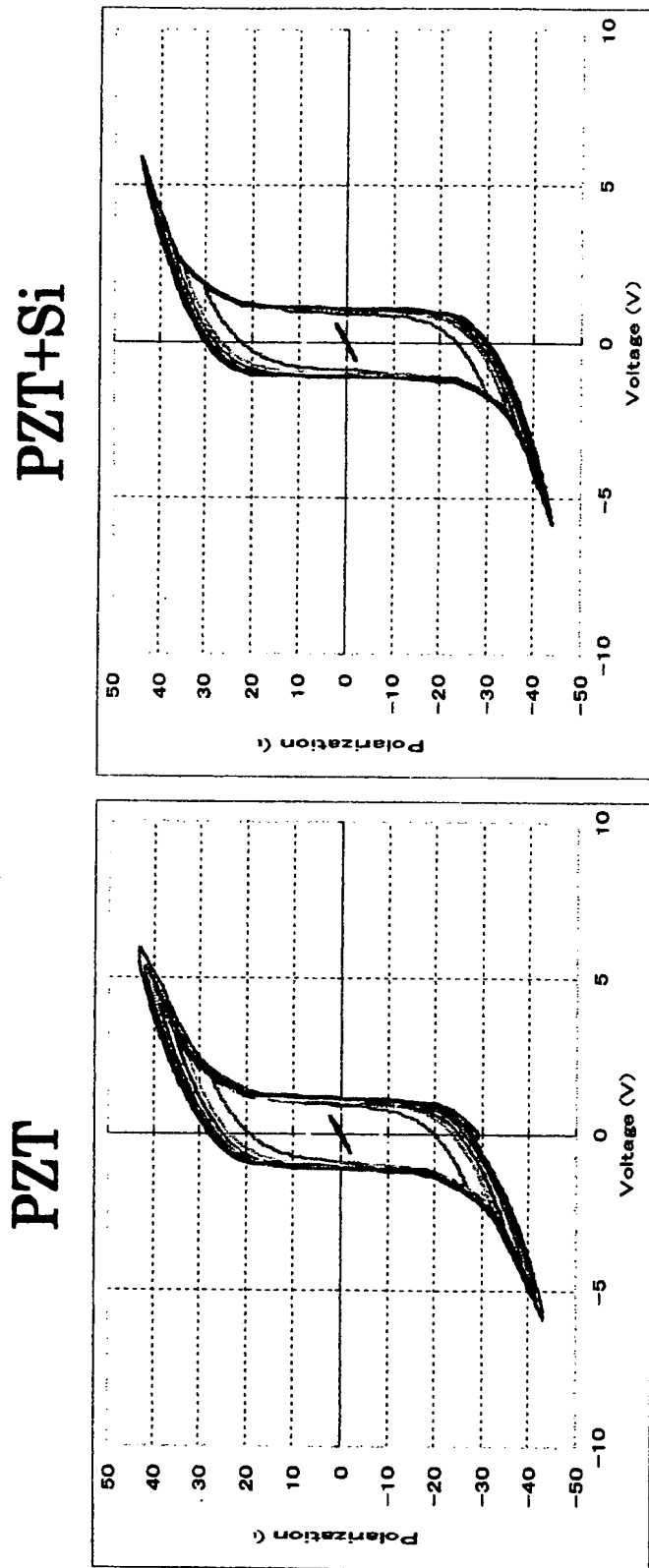
【図 1】



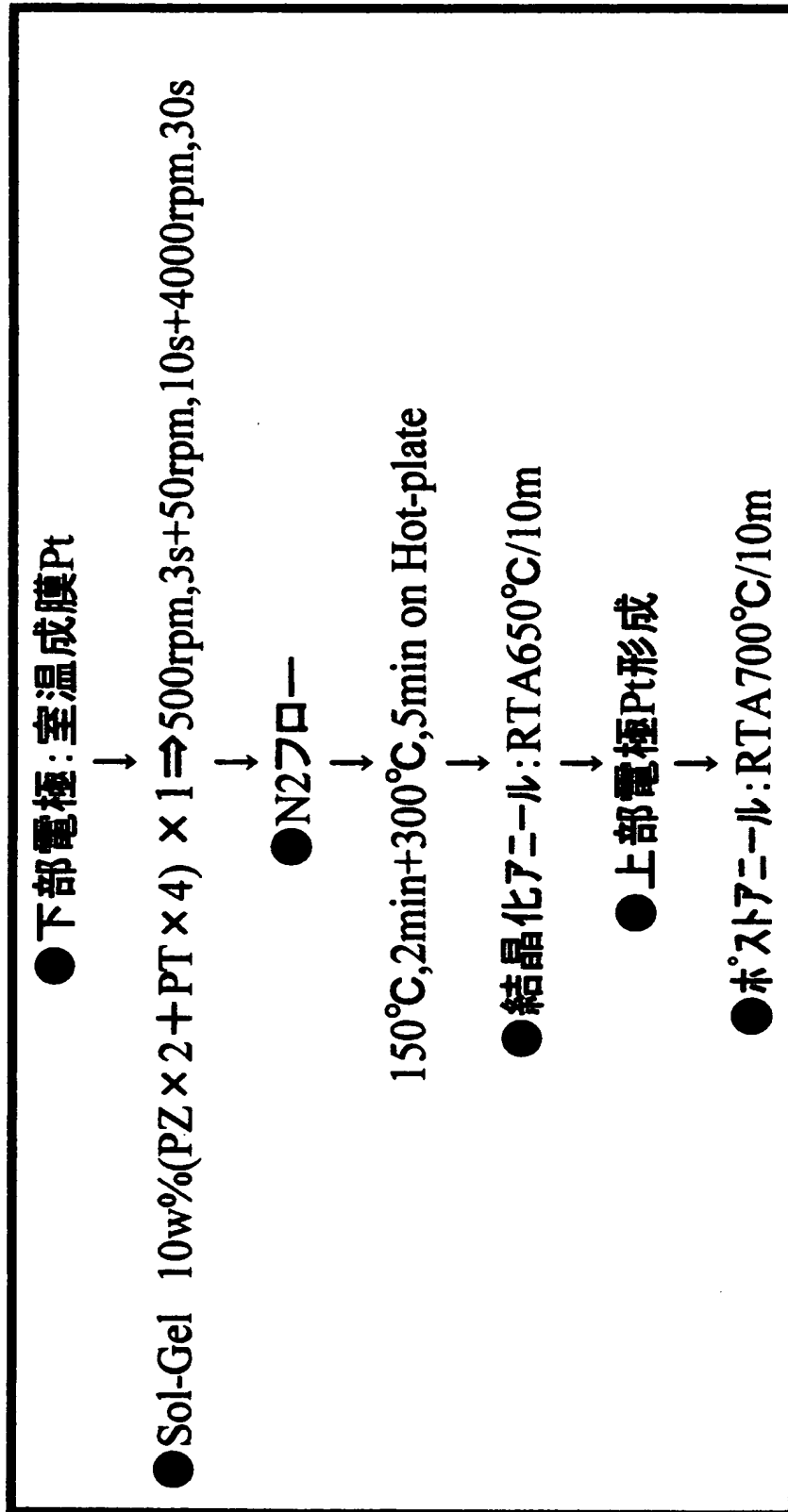
【図 2】



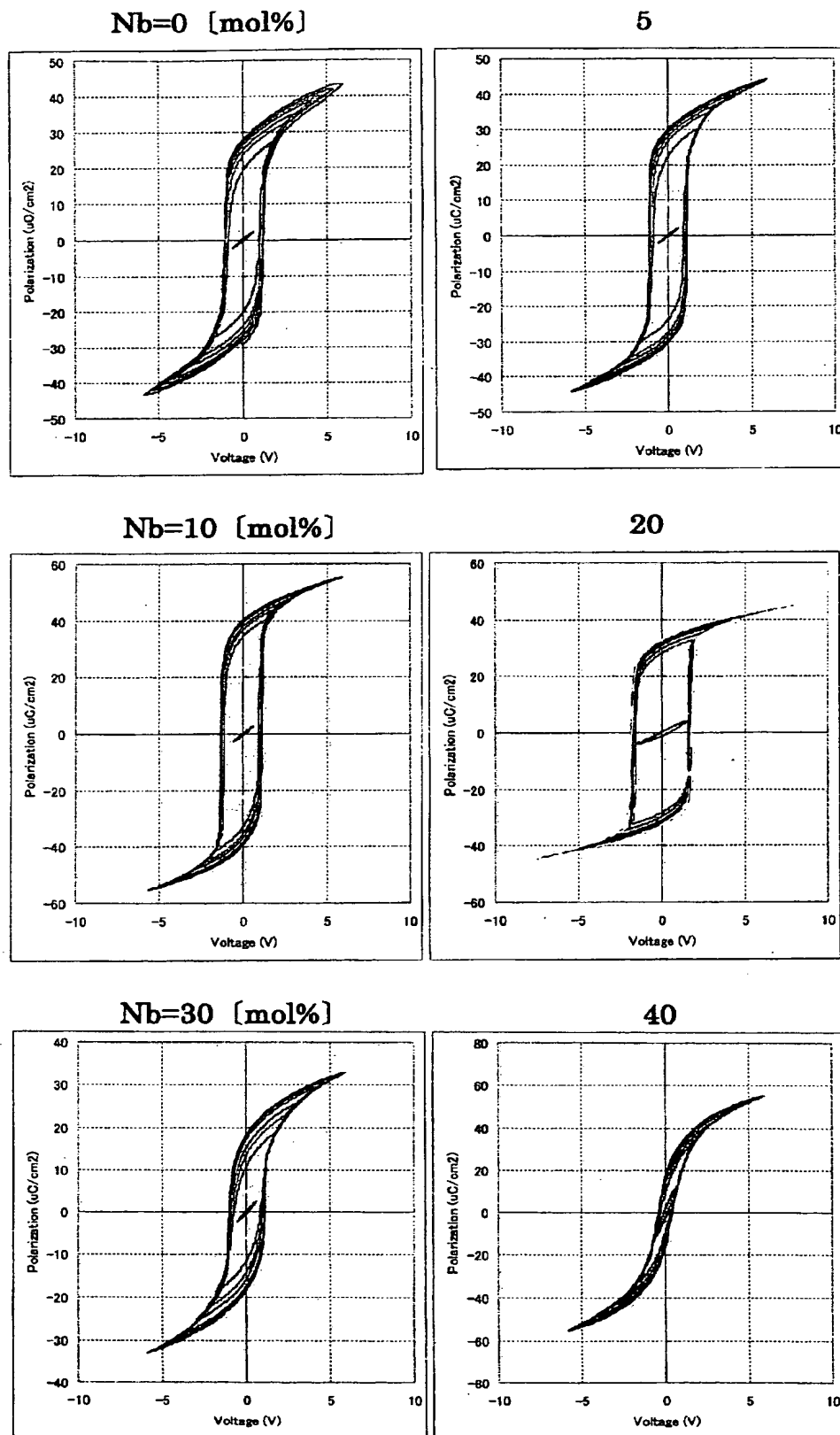
【図3】



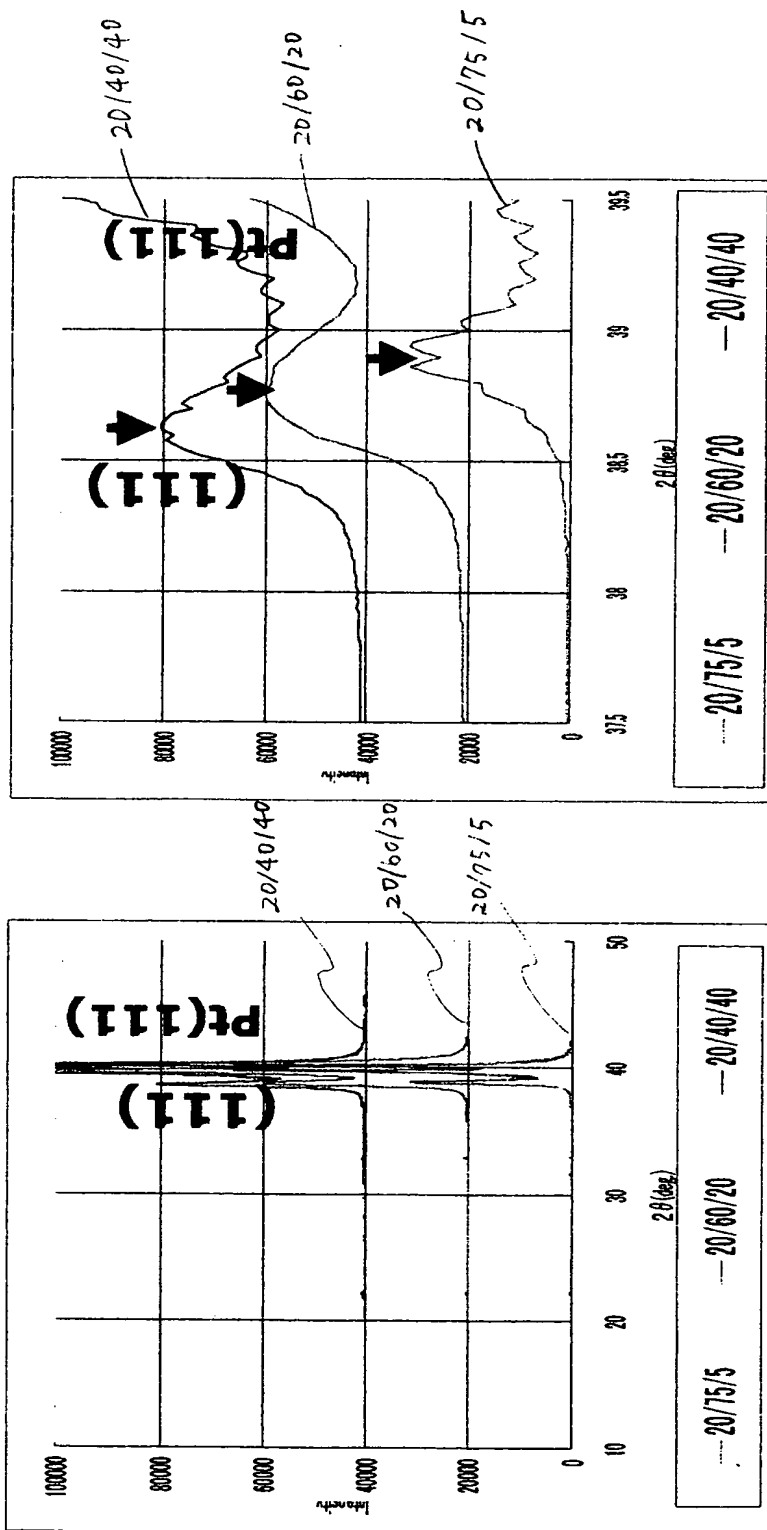
【図 4】



【図 5】

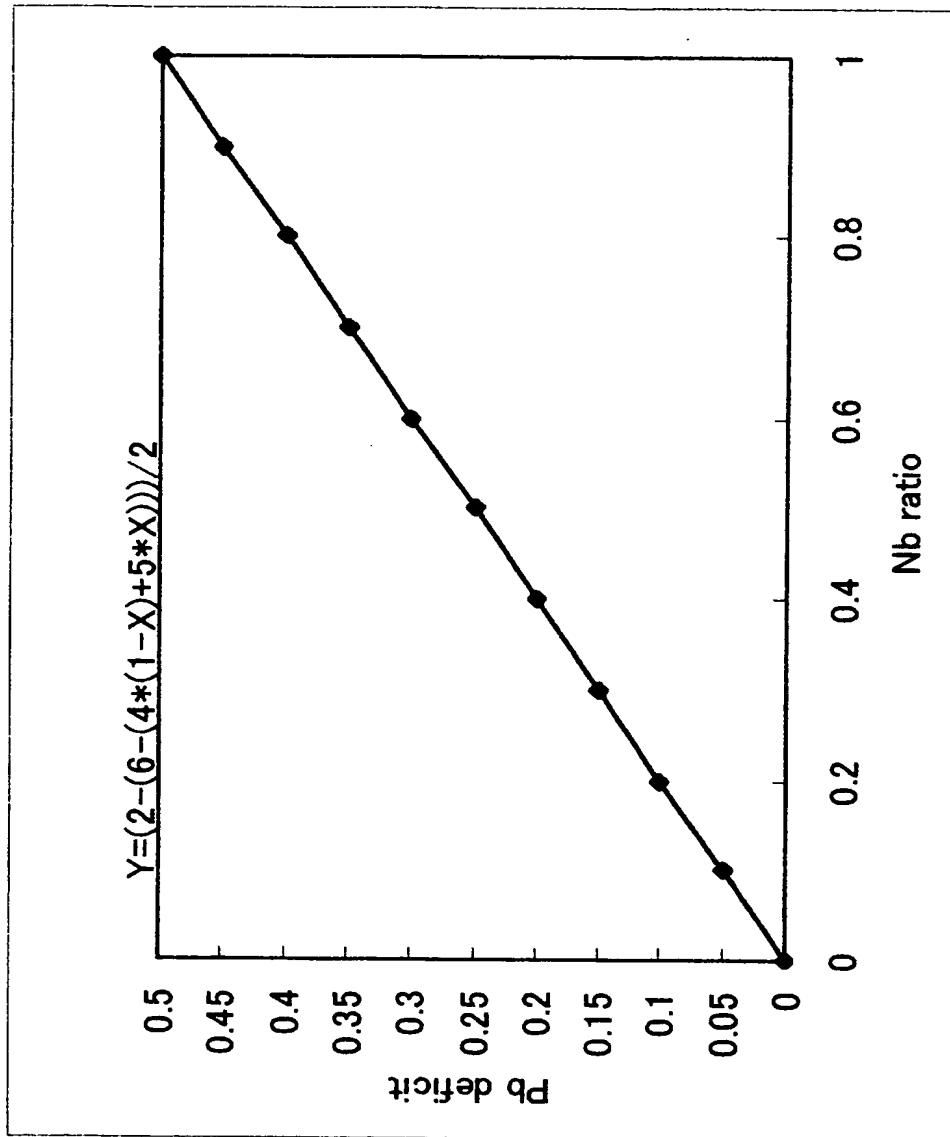


【図6】

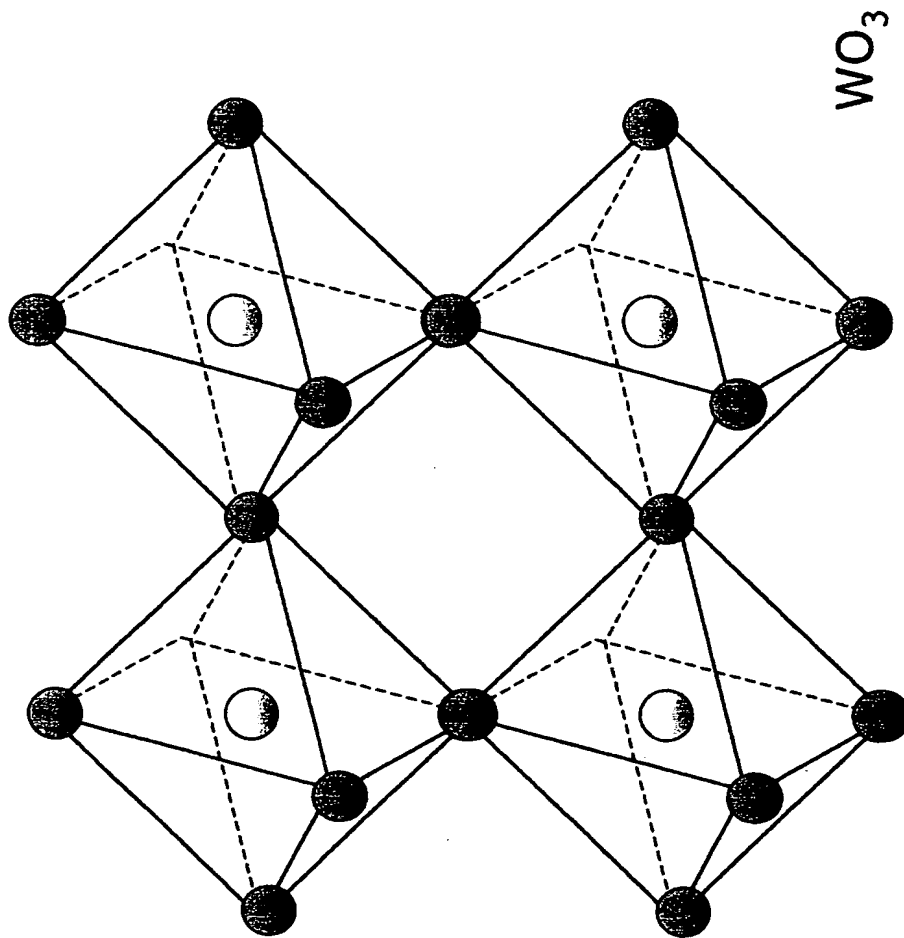




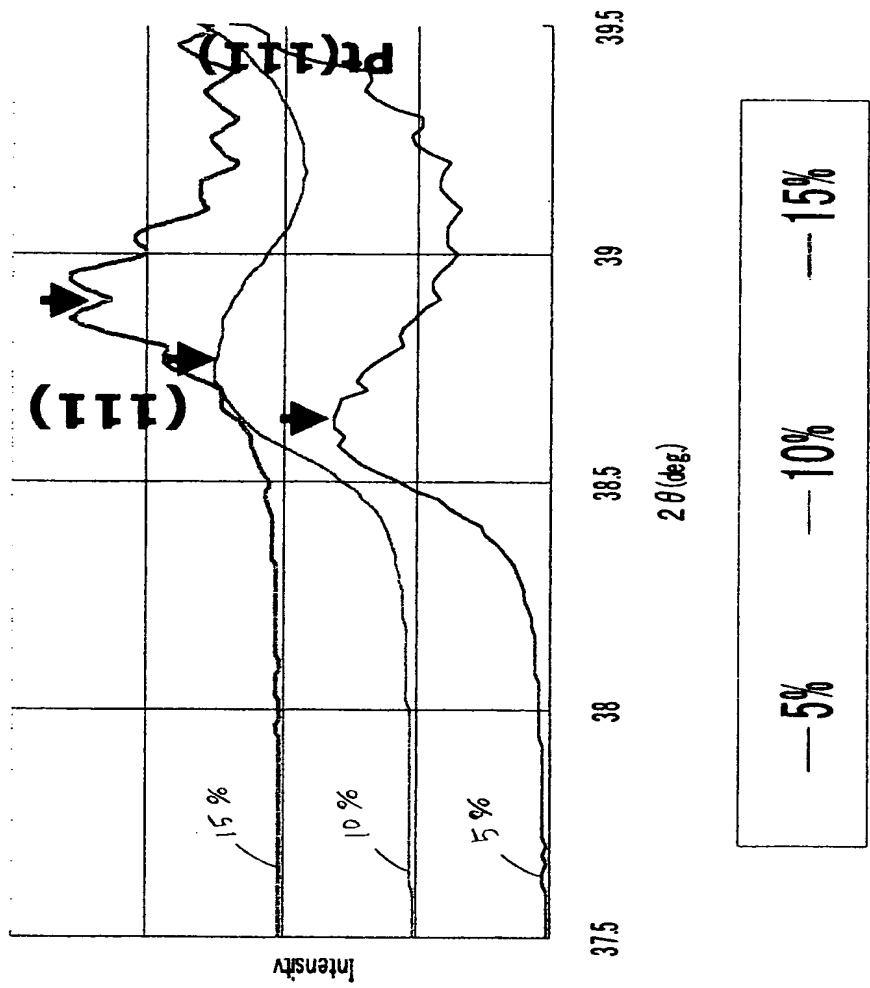
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 強誘電体キャパシタ及び選択用CMOSトランジスタからなる1T1C、2T2C型強誘電体メモリ及び単純マトリクス型強誘電体メモリ等に使用可能な良好なヒステリシス特性を持つ強誘電体薄膜を提供する。

【解決手段】 強誘電体ペロブスカイト材料のAサイトイオンに少なくとも4配位の $\text{Si}^{4+}$ 又は $\text{Ge}^{4+}$ を1%以上含んだ強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ において、BサイトにNb、V、Wの内、少なくとも1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことにより信頼性を著しく向上させる。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 9 1 5 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 . 0 0 0 0 2 3 6 9 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

氏 名

セイコーエプソン株式会社